

015035961 \*\*Image available\*\*

VPI Acc No: 2003-096477/200309

GRAM Acc No: C03-024535

CRPX Acc No: N03-076580

**Polyester for hollow moldings or sheets, having repeating unit of ethylene terephthalate, containing up to 50 ppm of aldehyde is produced with catalyst of aluminum and phenol compounds**

Patent Assignee: TOYOCO KK (TOYM )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

P 2002249569 A 20020906 JP 200149080 A 20010223 200309 B

Priority Applications (No Type Date): JP 200149080 A 20010223

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

P 2002249569 A 29 C08G-063/87

Abstract (Basic): JP 2002249569 A

**NOVELTY** - A new polyester comprises the repeating unit of ethylene terephthalate. The polyester is produced with a catalyst which contains aluminum or its compounds and a phenol and/or phosphorus compound. The polyester contains up to 50 ppm of aldehyde.

**USE** - For beverage bottles or packaging sheets or magnetic tape.

**ADVANTAGE** - The copolymer polyester has improved thermal stability, color, and transparency. It is free of antimony or germanium compounds.

pp; 29 DwgNo 0/0

Technology Focus:

**TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS** - The phosphorus compound is phosphoric acid, phosphinic acid, phosphine oxide, phosphorous, phosphorous, or phosphine compounds. The phosphorus compound has formula (1), (2) or (3).

$P(=O)R_1(OR_2)(OR_3)$  (1)

$P(=O)R_1R_4(OR_2)$  (2)

$P(=O)R_1R_5R_6$  (3)

R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>=H or 1-50C hydrocarbon group which can have hydroxyl, halo, alkoxyl, or amino group;

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=H or 1-50C hydrocarbon group which can have hydroxyl or alkoxyl groups

The phosphorus compound contains acids of phosphorus or metal salt compounds. The phosphorus compound contains the moiety of formula (4).

The polyester contains up to 20 ppm of formaldehyde. The diethylene glycol is 0.5-5.0 mol% of the total glycol of the polyester. The polyester has a limiting viscosity of 0.60-0.90 dl/g.

The molding or sheet is made of the new copolymer polyester.

**Title Terms:** POLYESTER; HOLLOW; MOULD; SHEET; REPEAT; UNIT; ETHYLENE; TEREPHTHALATE; CONTAIN; UP; ALDEHYDE; PRODUCE; CATALYST; ALUMINIUM; PHENOL; COMPOUND

**Derwent Class:** A23; A85; A92; E11; L03; T03

**International Patent Class (Main):** C08G-063/87

**International Patent Class (Additional):** C08G-063/183; C08G-063/80;

C08J-005/00; C08J-005/18; C08L-067-02

**File Segment:** CPI; EPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-249569

(P2002-249569A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 63/87		C 0 8 G 63/87	4 F 0 7 1
63/183		63/183	4 J 0 2 9
63/80		63/80	
C 0 8 J 5/00		C 0 8 J 5/00	
5/18	CFD	5/18	CFD

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-49080(P2001-49080)

(22) 出願日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 中山 誠治

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中嶋 孝宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル、中空成形体、およびシート状物質

(57) 【要約】

【課題】 アンチモン化合物以外の新規なポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステルを提供すること。

【解決手段】 繰返し単位としてエチレンテレフタレート含有するポリエステルであって、アルミニウムもしくはアルミニウム化合物のうち少なくともいずれか一方と、フェノール系化合物と、を含有する触媒によって合成されるとともに、アセトアルデヒド含有量が50ppm以下であることを特徴とするポリエステル。

## 【特許請求の範囲】

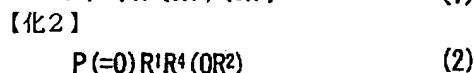
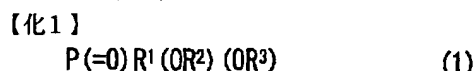
【請求項1】 繰返し単位としてエチレンテレフタレートを含むポリエステルであって、アルミニウムもしくはアルミニウム化合物のうち少なくともいずれか一方と、フェノール系化合物と、を含む触媒によって合成されるとともに、アセトアルデヒドを50ppm以下含有することを特徴とするポリエステル。

【請求項2】 繰返し単位としてエチレンテレフタレートを含むポリエステルであって、アルミニウムもしくはアルミニウム化合物のうち少なくともいずれか一方と、リン化合物と、を含む触媒によって合成されるとともに、アセトアルデヒドを50ppm以下含有することを特徴とするポリエステル。

【請求項3】 前記触媒としてさらにリン化合物を用いることを特徴とする請求項1記載のポリエステル。

【請求項4】 前記リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、もしくは、ホスフィン系化合物のうち少なくともいずれか一つを含むことを特徴とする請求項2または3記載のポリエステル。

【請求項5】 前記リン化合物が、下記一般式(1)～(3)で表される化合物のうち少なくともいずれか一つを含むことを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載のポリエステル。

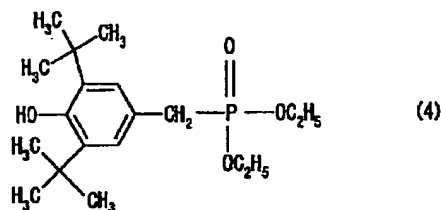


(式(1)～(3)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は脂環構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

【請求項6】 前記リン化合物が、リンの酸もしくは金属塩化合物のうち少なくともいずれか一方を含むことを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項7】 前記リン化合物が、少なくとも下記化学式(4)の部分を含むことを特徴とする請求項2～6のいずれかに記載のポリエステル。

【化4】



【請求項8】 前記ポリエステル中において、ホルムアルデヒド含有量が20ppm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項9】 前記ポリエステル中において、ジエチレングリコール成分含有量が、前記ポリエステルを構成するグリコール成分の0.5～5.0モル%であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項10】 前記ポリエステルの極限粘度が0.60～0.90デシリットル/グラムであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項11】 請求項1～9のいずれかに記載のポリエステルを成形してなることを特徴とする中空成形体。

【請求項12】 請求項1～9のいずれかに記載のポリエステルを成形してなることを特徴とするシート状物質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル重合触媒を用いて重合されたポリエステル、および、そのポリエステルを用いて製造された中空成形体およびシート状物質に関するものであり、詳しくは、ゲルマニウム、アンチモン化合物を触媒主成分として用いない新規のポリエステル重合触媒を用いて重合されたポリエステル、および、そのポリエステルを用いて製造された中空成形体およびシート状物質に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(PE T)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などに代表されるポリエステルは、機械的特性、および化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、ボトルなどの中空成形体、包装用や磁気テープ用などのフィルム、包装用などのシート、電気・電子部品用などの成形材料などの広範な分野において使用されている。

【0003】代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを主構成成分とするポリエステルは、たとえばポリエチレンテレフタレート(PET)の場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造し、これを高温、真空中で触媒を用いて重縮合する重縮合法などにより、工業的に製造されている。

【0004】ポリエチレンテレフタレートはその優れた透明性、機械的強度、耐熱性、ガスバリアー性などの特性により炭酸飲料、ジュース、ミネラルウォーターなどの容器の素材として採用されておりその普及はめざましいものがある。

【0005】触媒の中で、アンチモン触媒は、安価で、かつ優れた触媒活性を持つ触媒であるが、これを主成分、すなわち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生し、ゲルマニウム化合物やチタン化合物を触媒として用いた場合に比べて、得られたPETの結晶化速度が速く、透明性の優れた中空成形体、特に大型の中空成形体を得ることが非常に困難である。

【0006】このような経緯で、アンチモンを全く含まないかあるいはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

【0007】上記の問題を解決する方法として、触媒として三酸化アンチモンを用いて、かつPETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。たとえば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局ポリエステル中のアンチモンの含有量を低減するという目的は達成できない。

【0008】PETボトルなどの透明性が要求される用途について、アンチモン触媒の有する問題点を解決する方法として、たとえば特開平6-279579号公報では、アンチモン化合物とリン化合物の使用量比を規定することにより透明性を改良される方法が開示されている。しかしながら、この方法で得られたポリエステルからの中空成形品は透明性が十分なものとはいえない。

【0009】また、特開平10-36495号公報には、三酸化アンチモン、リン酸およびスルホン酸化合物を使用した透明性に優れたポリエステルの連続製造法が開示されている。しかしながら、このような方法で得られたポリエステルは熱安定性が悪く、得られた中空成形品のアセトアルデヒド含量が高くなるという問題を有している。

【0010】三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒に代わる重縮合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは熔融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

【0011】このような、チタン化合物を重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、たとえば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの技術では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときのPETの着色は低減されるものの、PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0012】チタン化合物を触媒として用いて重合したポリエステルの熔融成形時の熱劣化を抑制する他の試みとして、たとえば、特開平10-259296号では、チタン化合物を触媒としてポリエステルの重合した後にリン系化合物を添加する方法が開示されている。しかし、重合後のポリマーに添加剤を効果的に混ぜ込むことは技術的に困難であるばかりでなく、コストアップにもつながり実用化されていないのが現状である。

【0013】アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えず、しかもアルミニウム化合物を触媒として用いて長時間を要して重合したポリエステルは熱安定性に劣るという問題点があった。

【0014】アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物を添加して十分な触媒活性を有するポリエステル重合触媒とする技術も公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、このアルカリ金属化合物を併用した触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、その結果、得られたポリエステル重合体中のアルカリ金属化合物に起因して、少なくとも以下のいずれかの問題を生じる。

- 1) 異物量が多くなり、成形体を使用したときには異物発生がひどくなり成形体の透明性が低下する。
- 2) ポリエステル重合体の耐加水分解性が低下し、また異物発生により透明性が低下する。
- 3) ポリエステル重合体の色調の不良、すなわち重合体が黄色く着色する現象が発生し、成形体を使用したときに、成形品の色調が悪化するという問題が発生する。
- 4) 熔融して成形品を製造する際のフィルター圧が異物の目詰まりによって上昇し、生産性も低下する。

【0015】アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ上記の問題を有しないポリエステルの与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されて

いるが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ流出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

【0016】また、ポリエステルを溶融成形時の熱劣化を抑制する方法として、ポリエステルから触媒を除去する方法も挙げられる。ポリエステルから触媒を除去する方法としては、たとえば特開平10-251394号公報には、酸性物質の存在下にポリエステル樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させる方法が開示されている。しかし、このような超臨界流体を用いる方法は技術的に困難である上に製品のコストアップにもつながるので好ましくない。

【0017】以上のような経緯で、アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒を使用し、触媒活性に優れ、かつ溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない(a)熱安定性、(b)熱酸化安定性、(c)耐加水分解性の少なくともいずれかに優れ、しかも異物量が少なく透明性に優れたポリエステルが望まれている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アンチモン化合物以外の新規なポリエステル重合触媒を用いて製造されたポリエステル、および、そのポリエステルを利用した中空成形体およびシート状物質を提供するものである。

【0019】また、本発明は、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、異物発生が少なく透明性にも優れ、食料、飲料容器として使用した際にも内容物に異臭が移ることがなく、さらには色調も優れたポリエステルを提供する。

【0020】本発明はまた、前記触媒を使用した中空成形体およびシート状物質の溶融成形を行う際の熱安定性、異物の発生、生産性が改善されており、バージンの樹脂を使用してもまた成形時に発生する屑を再利用しても品位に優れた製品が得られるポリエステルを提供することにある。

【0021】本発明の別の目的は、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、異物発生が少なく透明性にも優れたポリエステルを提供する。

【0022】本発明はまた、前記触媒を使用した中空成形体およびシート状物質の異物の発生、生産性が改善されており、バージンの樹脂を使用してもまた成形時に発生する屑を再利用しても品位に優れた製品が得られるポ

リエステルを提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明に係るポリエステルは、請求項1記載のように、繰返し単位としてエチレンテレフタレートを含むポリエステルであって、アルミニウムもしくはアルミニウム化合物のうち少なくともいずれか一方と、フェノール系化合物と、を含む触媒によって合成されるとともに、アセトアルデヒドを50ppm以下含有することを特徴とするポリエステルである。

【0024】また、本発明に係るポリエステルは、請求項2記載のように、繰返し単位としてエチレンテレフタレートを含むポリエステルであって、アルミニウムもしくはアルミニウム化合物のうち少なくともいずれか一方と、リン化合物と、を含む触媒によって合成されるとともに、アセトアルデヒドを50ppm以下含有することを特徴とするポリエステルである。

【0025】また、本発明に係るポリエステルは、請求項3記載のように、請求項1記載の発明において、前記触媒としてさらにリン化合物を用いることを特徴とするポリエステルである。

【0026】また、本発明に係るポリエステルは、請求項4記載のように、請求項2または3記載の発明において、前記リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、もしくは、ホスフィン系化合物のうち少なくともいずれか一つを含むことを特徴とするポリエステルである。

【0027】また、本発明に係るポリエステルは、請求項5記載のように、請求項2～4のいずれかに記載の発明において、前記リン化合物が、下記式(1)～(3)で表される化合物のうち少なくともいずれか一つを含むことを特徴とするポリエステルである。

【0028】

【化5】



【0029】

【化6】



【0030】

【化7】



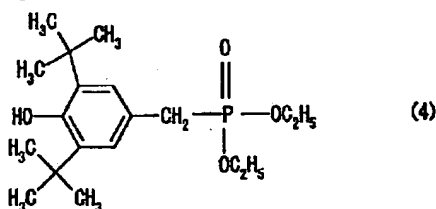
【0031】(式(1)～(3)中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は脂環構造や芳香環構造を含んでもよい。)

また、本発明に係るポリエステルは、請求項6記載のように、請求項2～5のいずれかに記載の発明において、前記リン化合物が、リンの酸もしくは金属塩化合物のうち少なくともいずれか一方を含むことを特徴とするポリエステルである。

【0032】また、本発明に係るポリエステルは、請求項7記載のように、請求項2～6のいずれかに記載の発明において、前記リン化合物が、少なくとも下記化学式(4)の部分を含むことを特徴とするポリエステルである。

【0033】

【化8】



【0034】また、本発明に係るポリエステルは、請求項8記載のように、請求項1～7のいずれかに記載の発明において、前記ポリエステル中において、ホルムアルデヒド含有量が20ppm以下であることを特徴とするポリエステルである。

【0035】また、本発明に係るポリエステルは、請求項9記載のように、請求項1～8のいずれかに記載の発明において、前記ポリエステル中において、ジエチレングリコール成分含有量が、前記ポリエステルの構成するグリコール成分の0.5～5.0モル%であることを特徴とするポリエステルである。

【0036】また、本発明に係るポリエステルは、請求項10記載のように、請求項1～9のいずれかに記載の発明において、前記ポリエステルの極限粘度が0.60～0.90デシリットル/グラムであることを特徴とするポリエステルである。

【0037】また、本発明に係る中空成形体は、請求項11記載のように、請求項1～9のいずれかに記載のポリエステルの成形してなることを特徴とする中空成形体である。

【0038】また、本発明に係るシート状物質は、請求項12記載のように、請求項1～9のいずれかに記載のポリエステルの成形してなることを特徴とするシート状物質である。

【0039】

【発明の実施の形態】本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒を用いて製造されたポリエステルを提供するものである。本発明に係るポリエステルの製造するのに使用される重縮合触媒は、アルミニウム化合物と、リン化合物またはフェノール系化合物、特にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物とからなるポリエステル重合触媒である。なお、ここで、フェノール部

を同一分子内に有するリン化合物は、リン化合物でもあるフェノール系化合物という意味である。

【0040】本発明に係るポリエステルの製造するのに使用される重縮合触媒を構成するアルミニウムないしアルミニウム化合物としては、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用できる。

【0041】なお、本発明に係るポリエステル中において、アセトアルデヒドの含有量を50ppm以下とする手法としては、下記に示す手法を採用することができる。すなわち、IVが0.40～0.60の溶液重合ポリエステルプレポリマーを固相重合する手法を用いることができる。また、所定のIVのポリエステルの不活性気体雰囲気下または減圧下にIVが実質的に変化しない条件で加熱処理する方法を用いることができる。また、ポリエステルの不活性気流中で100～180℃の温度で乾燥と同時にアセトアルデヒド含有量を低下させる方法を用いることができる。また、ポリエステルのベント式射出成形機で減圧下、あるいは不活性気体流通下に熔融成形する方法、または、ベント式押出機で減圧下、あるいは不活性気体流通下に熔融押し出す方法を用いることができる。

【0042】アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*i*so-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*tert*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ*iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

【0043】アルミニウムないしアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニッ

トのモル数に対して0.001~0.05モル%が好ましく、さらに好ましくは、0.005~0.02モル%である。使用量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明に使用される重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

【0044】本発明に使用される重縮合触媒を構成するフェノール系化合物としては、フェノール構造を有する化合物であれば特に限定はされないが、たとえば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-オクチル-4-n-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-2-エチル-6-tert-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-tert-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4,4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-tert-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナ

メート]メタン、ビス[(3,3-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチリックアシッド)グリコールエステル、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2'-オギザミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[1,1-ジメチル2-(β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,2-ビス[4-(2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシナモイルオキシ))エトキシフェニル]プロパン、β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、テトラキス[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、チオジエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[-3-(3'-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)]プロピオネート、1,1,3-トリス[2-メチル-4-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタンなどを挙げることができる。これらは、同時に二種以上を併用することもできる。これらのうち、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、チオジエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。

【0045】これらのフェノール系化合物をポリエステル重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

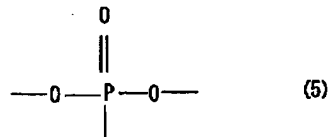
【0046】これらのフェノール系化合物の使用量としては、得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。本発明では、フェノール系化合物にさらにリン化合物をともに用いても良い。

【0047】本発明に使用される重縮合触媒を構成するリン化合物としては特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0048】なお、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(5)～(10)で表される構造を有する化合物のことを言う。

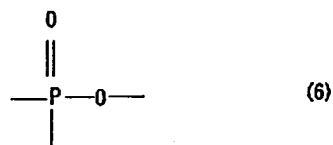
【0049】

【化9】



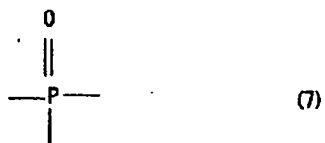
【0050】

【化10】



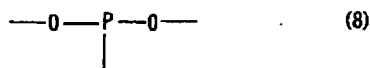
【0051】

【化11】



【0052】

【化12】



【0053】

【化13】



【0054】

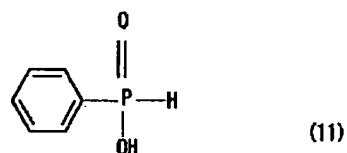
【化14】



【0055】ホスホン酸系化合物としては、たとえば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。ホスフィン酸系化合物としては、たとえば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。ホスフィンオキサイド系化合物としては、たとえば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、リン化合物としては、下記式(11)～(16)で表される化合物を用いることが好ましい。

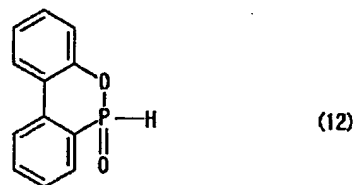
【0056】

【化15】



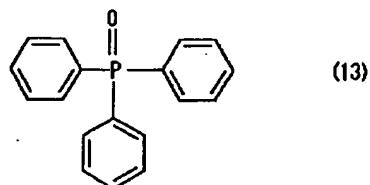
【0057】

【化16】



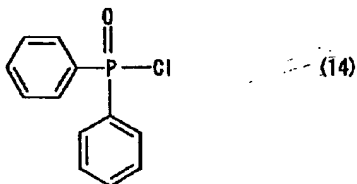
【0058】

【化17】



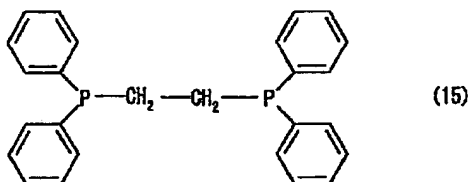
【0059】

【化18】



【0060】

【化19】



【0061】

【化20】

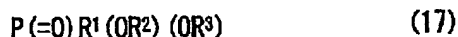


【0062】上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0063】また、本発明に使用される重縮合触媒を構成するリン化合物としては、下記一般式(17)～(19)で表される化合物を用いると特に触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0064】

【化21】



【0065】

【化22】



【0066】

【化23】



【0067】(式(17)～(19)中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

本発明に使用される重縮合触媒を構成するリン化合物としては、上記式(17)～(19)中、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ が芳香環構造を有する基である化合物がとくに

好ましい。

【0068】本発明に使用される重縮合触媒を構成するリン化合物としては、たとえば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

【0069】リン化合物の使用量としては、得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

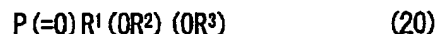
【0070】さらには、フェノール化合物がリン化合物であることが好ましい。ここでフェノール化合物がリン化合物であるとは、フェノール部を同一分子内に有するリン化合物を意味する。

【0071】本発明に使用される重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれ一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0072】また、本発明に使用される重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式(20)～(22)で表される化合物を用いると特に触媒活性が向上するため好ましい。

【0073】

【化24】



【0074】

【化25】



【0075】

【化26】



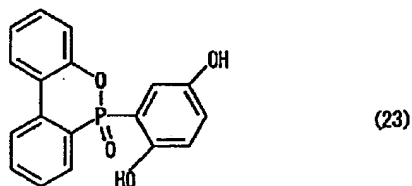
【0076】(式(20)～(22)中、 $R^1$ はフェノ

ール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシルなどの脂環構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでもよい。R<sup>2</sup>とR<sup>4</sup>の末端どうしは結合していてもよい。) )

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、たとえば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサライド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサライド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサライド、および下記式(23)～(26)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(25)で表される化合物およびp-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

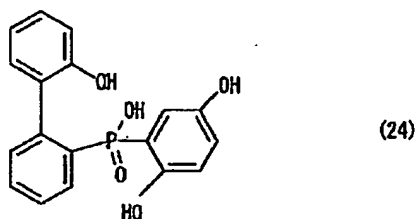
【0077】

【化27】



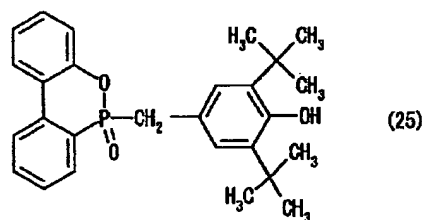
【0078】

【化28】



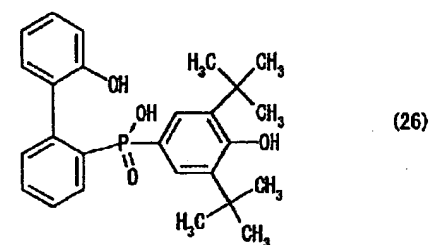
【0079】

【化29】



【0080】

【化30】



【0081】上記の式(25)にて示される化合物としては、SANKO-220(三光株式会社製)があり、使用可能である。

【0082】これらのフェノール部を同一分子内に有するリン化合物をポリエステル重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

【0083】フェノール部を同一分子内に有するリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

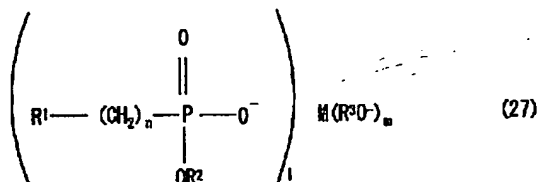
【0084】本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物を用いることが好ましい。本発明に使用される重合触媒を構成する好ましいリン化合物であるリンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

【0085】また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

【0086】本発明に使用される重合触媒を構成するリンの金属塩化合物としては、下記一般式(27)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0087】

【化31】



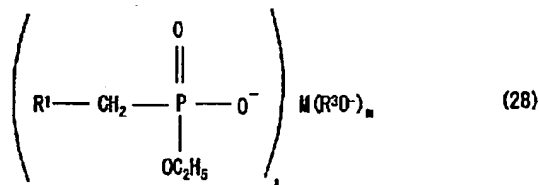
【0088】(式(27)中、 $\text{R}^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^2$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $\text{M}$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の $\text{R}^1$ としては、たとえば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の $\text{R}^2$ としてはたとえば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。 $\text{R}^3\text{O}^-$ としてはたとえば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0089】上記一般式(27)で表される化合物の中でも、下記一般式(28)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0090】

【化32】



【0091】(式(28)中、 $\text{R}^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $\text{M}$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭

化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の $\text{R}^1$ としては、たとえば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。 $\text{R}^3\text{O}^-$ としてはたとえば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

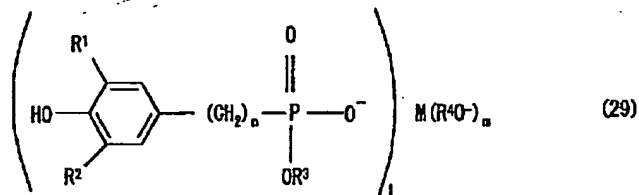
【0092】上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0093】上記式(28)の中でも、 $\text{M}$ が、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ がとくに好ましい。

【0094】リンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンズリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンズリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

【0095】本発明に使用される重合触媒を構成する別

の好ましいリン化合物であるリンの金属塩化合物は、下記一般式(29)で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるものである。



【0097】(式(29)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4\text{O}^-$ としてはたとえば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は

【0096】

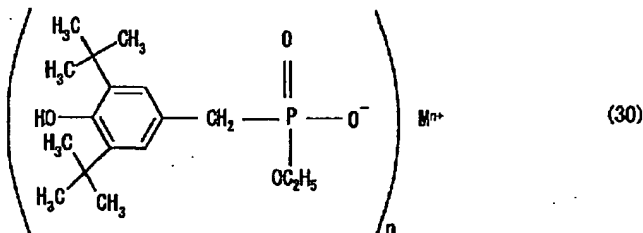
【化33】

4以下である。 $M$ は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。

これらの中でも、下記一般式(30)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0098】

【化34】



【0099】(式(30)中、 $\text{M}^{n+}$ は $n$ 価の金属カチオンを表す。 $n$ は1、2、3または4を表す。)上記式(29)または(30)の中でも、 $M$ が、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ がとくに好ましい。

【0100】特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、バリウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3, 5-ジ-tert-

ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

【0101】本発明において、別の実施形態は、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒である。リン化合物のアルミニウム塩に他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物などを組み合わせて使用しても良い。

【0102】本発明に使用される重合触媒を構成する好ましい成分であるリン化合物のアルミニウム塩とは、アルミニウム部を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物

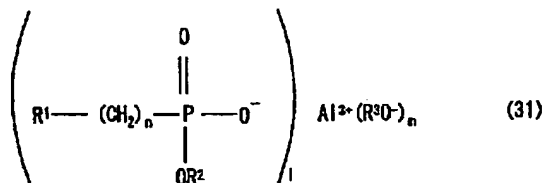
のアルミニウム塩としては、モノアルミニウム塩、ジアルミニウム塩、トリアルミニウム塩などが含まれる。

【0103】上記したリン化合物のアルミニウム塩の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0104】本発明に使用される重合触媒を構成するリン化合物のアルミニウム塩としては、下記一般式(31)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0105】

【化35】



【0106】(式(31)中、 $\text{R}^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^2$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の $\text{R}^1$ としては、たとえば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の $\text{R}^2$ としてはたとえば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチ

ル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。上記の $\text{R}^3\text{O}^-$ としてはたとえば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

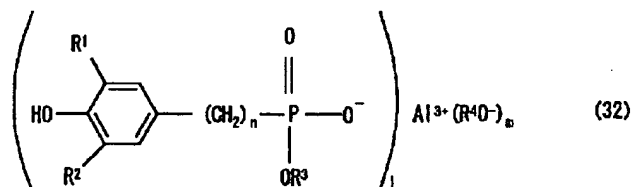
【0107】リン化合物のアルミニウム塩としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、(1-ナフチル)メチルホスホン酸のアルミニウム塩、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸のアルミニウム塩、(9-アンズリル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、2-メチルベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-クロロベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、4-アミノベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、フェニルホスホン酸エチルのアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

【0108】本発明における別の実施形態は、下記一般式(32)で表されるリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種からなるポリエステル重合触媒である。リン化合物のアルミニウム塩に、他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物などを組み合わせて使用しても良い。

【0109】本発明に使用される重合触媒を構成する別の好ましいリン化合物のアルミニウム塩とは、下記一般式(32)で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるもののことを言う。

【0110】

【化36】



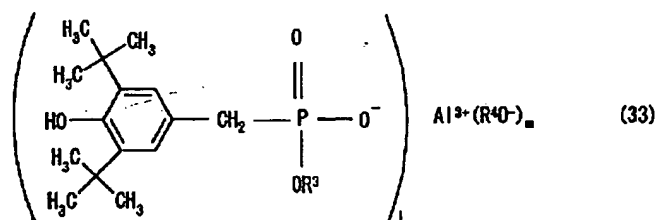
【0111】(式(32)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 $n$ は1以

上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

これらの中でも、下記一般式(33)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0112】

【化37】



【0113】(式(33)中、 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^4$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の $\text{R}^3$ としてはたとえば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。上記の $\text{R}^4\text{O}^-$ としてはたとえば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

【0114】本発明に用いられるリン化合物のアルミニウム塩としては、3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピルのアルミニウム塩、3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3, 5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

【0115】本発明では、リン化合物として $\text{P-OH}$ 結合を少なくとも一つ有するリン化合物を用いることが好ましい。本発明に用いられる重合触媒を構成する好ましいリン化合物である $\text{P-OH}$ 結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内に $\text{P-OH}$ を少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、 $\text{P-OH}$ 結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

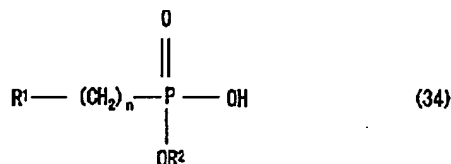
【0116】上記したリン化合物の中でも、芳香環構造

を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0117】本発明に使用される重合触媒を構成する $\text{P-OH}$ 結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(34)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0118】

【化38】



【0119】(式(34)中、 $\text{R}^1$ は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^2$ は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 $n$ は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の $\text{R}^1$ としては、たとえば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の $\text{R}^2$ としてはたとえば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

【0120】上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

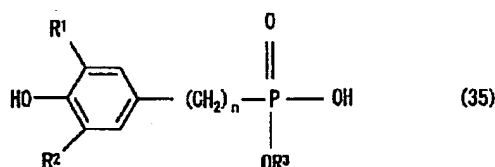
【0121】本発明に用いられる $\text{P-OH}$ 結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンズリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、

4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

【0122】また本発明で用いられる好ましいリン化合物としては、P-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物が挙げられる。本発明の重合触媒を構成する好ましいリン化合物であるP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物とは、下記一般式(35)で表される化合物から選択される少なくとも一種の化合物のことを言う。

【0123】

【化39】

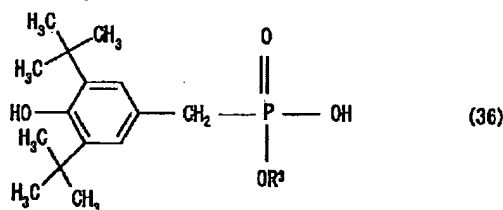


【0124】(式(35)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数1~30の炭化水素基を表す。R<sup>3</sup>は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

これらの中でも、下記一般式(36)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

【0125】

【化40】



【0126】(式(36)中、R<sup>3</sup>は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記のR<sup>3</sup>としてはたとえば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHで表される基などが挙げられる。

【0127】本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3, 5-ジ-tert

-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

【0128】好ましいリン化合物としては、化学式(37)であらわされるリン化合物が挙げられる。

【0129】

【化41】

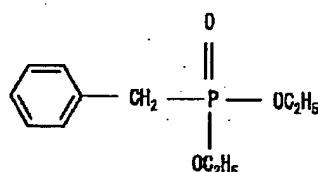


【0130】(式(37)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~49の炭化水素基または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1~49の炭化水素基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)また、更に好ましくは、化学式(37)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

【0131】本発明に使用するリン化合物の具体例を以下に示す。

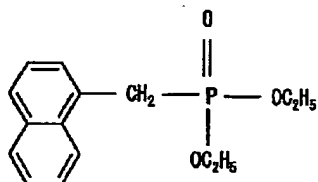
【0132】

【化42】



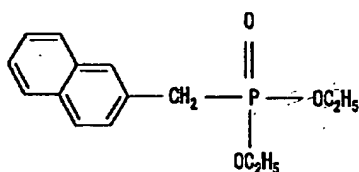
【0133】

【化43】



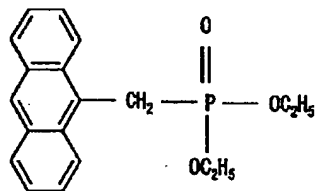
【0134】

【化44】



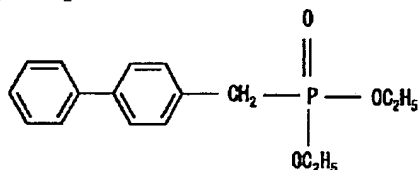
【0135】

【化45】



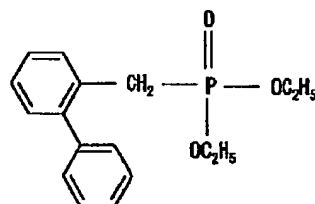
【0136】

【化46】



【0137】

【化47】

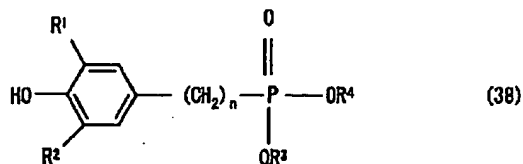


【0138】また、本発明に用いるリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいいため効果が大きく好ましい。

【0139】本発明に使用される重縮合触媒使用する事が望ましい別のリン化合物は、下記一般式(38)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

【0140】

【化48】



【0141】(上記式(38)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。

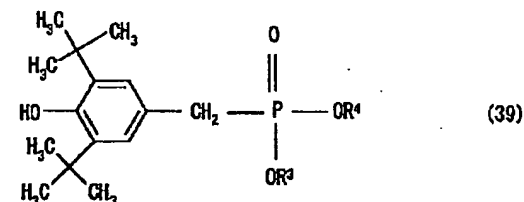
R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭

化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。

上記一般式(38)の中でも、下記一般式(39)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が高く好ましい。

【0142】

【化49】



【0143】(上記式(39)中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシルなどの脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチルなどの芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記のR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>としてはたとえば、水素、メチル基、ブチル基などの短鎖の脂肪族基、オクタデシルなどの長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基などの芳香族基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHで表される基などが挙げられる。

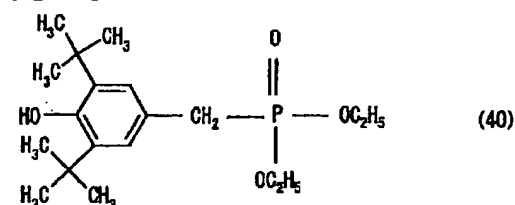
【0144】本発明の特定のリン化合物としては、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。

【0145】これらの中で、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

【0146】本発明の重縮合触媒使用する事が望ましい別のリン化合物は、化学式(40)、化学式(41)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

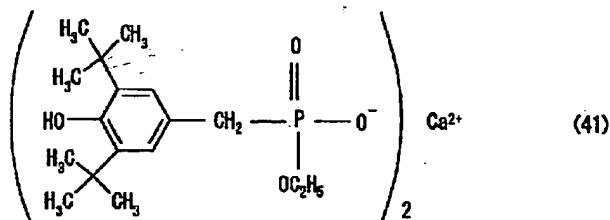
【0147】

【化50】



【0148】

## 【化51】



【0149】リン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。

【0150】リン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001~0.1モル%が好ましく、0.005~0.05モル%であることがさらに好ましい。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、0.1モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量などにより変化する。

【0151】リン化合物を使用せず、アルミニウム化合物を主たる触媒成分とする技術であって、アルミニウム化合物の使用量を低減し、さらにコバルト化合物を添加してアルミニウム化合物を主触媒とした場合の熱安定性の低下による着色を防止する技術があるが、コバルト化合物を十分な触媒活性を有する程度に添加するとやはり熱安定性が低下する。したがって、この技術では両者を両立することは困難である。

【0152】本発明によれば、上述の特定の化学構造を有するリン化合物の使用により、熱安定性の低下、異物発生などの問題を起こさず、しかも金属含有成分のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重合触媒が得られ、この重合触媒を使用することによりポリエステルの熔融成形時の熱安定性が改善される。リン化合物に代えてリン酸やトリメチルリン酸などのリン酸エステルを添加しても添加効果が見られず、実用的でない。また、リン化合物を本発明の添加量の範囲で従来のアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物などの金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合反応を促進する効果は認められない。

【0153】本発明に用いられる重合触媒を用いて重合したIV=0.65のポリエチレンテレフタレート熱安定性パラメータ(TS)が下記式(1)を満たすことが好ましい。

【0154】 $TS < 0.30$  (1)  
ただし、TSは固有粘度 $([IV]_i)$ が約0.65 d l/gのPET 1 gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で300℃にて2時間熔融状態に維持した後の固有粘度 $([IV]_f)$

から、次式により計算される数値である。

【0155】非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、たとえば、レジenchップを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後に100 Torrとなるように窒素を封入して封管した状態である。

$TS = 0.245 \{ [IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$   
かかる構成の触媒の使用によりフィルム、ボトル、繊維などの成形品を製造する際などの加熱熔融に対する熔融熱安定性に優れ、着色や異物の発生が少ない成形品を与えるポリエステルが得られる。

【0156】TSは、0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることが特に好ましい。

【0157】当該触媒を用いて重合したIV=0.65のポリエチレンテレフタレートの活性パラメータ(AP)が下記式(2)を満たすことが好ましい。

【0158】 $AP(\min) < 2T(\min)$  (2)

活性パラメータAPを上記範囲内とすることにより、反応速度が速く、重縮合によりポリエステルの製造する時間が短縮される。APは1.5T以下であることがより好ましく、1.3T以下であることがさらに好ましく、1.0T以下であることが特に好ましい。

【0159】ただし、APは所定量の触媒を用いて275℃、0.1 Torrの減圧度で固有粘度が0.65 d l/gのポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示し、Tは三酸化アンチモンを触媒として生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05 mol%となるように添加した場合のAPである。

【0160】なお、本発明において比較の為に使用する三酸化アンチモンは、市販の三酸化二アンチモン、たとえばALDRICH製のAntimony (III) oxide、純度99.999%を使用し、これを約10 g/lの濃度となるようにエチレングリコールに150℃で約1時間攪拌して溶解させた溶液を、生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05 mol%になるように添加する。このことは、本明細書中の他の箇所での三酸化アンチモンに共通である。

【0161】APの測定方法は、具体的には以下の通りである。

1) (BHE T製造工程) テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを使用し、エステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHE T)およびオリゴマーの混合物(以下、BHE T混合物という)を製造する。

2) (触媒添加工程) 上記のBHE T混合物に所定量の触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌し、次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつオリゴマーの混合物の反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとする。

3) (重縮合工程) 275℃、0.1 Torrで重縮合反応を行い、ポリエチレンテレフタレートの固有粘度(IV)が0.65 dl/gに到達するまで重合する。

4) 重縮合工程に要した重合時間をAP (min) とする。

【0162】これらは、バッチ式の反応装置を用いて行う。

1) (BHE T製造工程) におけるBHE T混合物の製造は、公知の方法で行われる。たとえば、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレーブに仕込み、0.25 MPaの加圧下に245℃にて水を系外に留去しつつエステル化反応を行うことにより製造される。

【0163】活性パラメータAPを上記範囲内とすることにより、反応速度が速く、重縮合によりポリエステルを製造する時間が短縮される。APは1.5 T以下であることがより好ましく、1.3 T以下であることがさらに好ましく、1.0 T以下であることが特に好ましい。

【0164】2) (触媒添加工程) における「所定量の触媒」とは、触媒の活性に応じて変量して使用される触媒量を意味し、活性の高い触媒では少量であり、活性の低い触媒ではその量は多くなる。触媒の使用量は、テレフタル酸のモル数に対してアルミニウム化合物として最大0.1モル%である。これ以上多く添加するとポリエステル中の残存量が多く、実用的な触媒ではなくなる。

【0165】TS、TOS、HS、Hazeを測定するために使用するPETレジenchップは、上記1)～3)の工程を経た後、溶融状態からの急冷によって作製されたものを使用する。これらの測定に用いるレジenchップの形状としては、たとえば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジenchップを使用する。またカラー測定用のレジenchップは、上記1)～3)の工程を経た後、溶融状態からの急冷によって作製された実質的に非晶のものを使用する。実質的に非晶のレジenchップを得る方法としては、たとえば、溶融重合後反応系からポリマーを取り出す際に、反応系の吐出口からポリマーを吐出させた直後に冷水にて急冷し、その後十分な時間冷水中で保持した後チップ状にカットして得る方法などが例示できる。このようにして得られたレジenchップは外観上、結晶化による白化は認められず透明なものが得

られる。このようにして得られたレジenchップは、約一昼夜室温にて濾紙などの上で風乾した後、カラー測定に使用される。上述の操作の後、レジenchップは外観上、結晶化による白化は認められず透明なままである。なお、カラー測定用のレジenchップには二酸化チタンなどの外観に影響を及ぼす添加剤は一切使用しない。カラー測定用に用いるレジenchップの形状としては、たとえば、長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジenchップを使用する。

【0166】本発明に用いられる重合触媒を用いて重合しIV=0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)の耐加水分解性パラメータ(HS)が下記式(3)を満たすことが好ましい。

【0167】 $HS < 0.10$  (3)

(HSは溶融重合して得られる固有粘度が約0.65 dl/g (試験前:  $[IV]_i$ ) のPETのチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末として130℃で12時間真空乾燥した後、その1gを純水100mlと共にビーカーに入れ、密閉系にして130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した後の固有粘度( $[IV]_{f2}$ )から、次式により計算される数値である。

$HS = 0.245 \{ [IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$

HSの測定に使用するビーカーは、酸やアルカリの溶出のないものを使用する。具体的にはステンレスビーカー、石英ビーカーの使用が好ましい。

【0168】かかる構成の触媒を使用することにより、耐加水分解性に優れた成形品を与えるポリエステルを得ることができる。

【0169】HSは0.09以下であることがより好ましく、0.085以下であることが特に好ましい。

【0170】また本発明に用いられる重合触媒を用いて重合したIV=0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)の熱酸化安定性パラメータ(TOS)が下記式(4)を満たすことが好ましい。

【0171】 $TOS < 0.10$  (4)

上記式中、TOSは溶融重合したIVが約0.65 dl/gのPETレジenchップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末として130℃で12時間真空乾燥したもの0.3gをガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱した後のIVから、下記計算式を用いて求められる。

【0172】 $TOS = 0.245 \{ [IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$

$[IV]_i$  および  $[IV]_{f1}$  はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV (dl/g) を指す。

【0173】シリカゲルで乾燥した空気下で加熱する方法としては、たとえば、シリカゲルを入れた乾燥管をガラス試験管上部に接続し、乾燥した空気下で加熱する方

法が例示できる。

【0174】上述の構成のポリエステル重合触媒の使用により耐熱老化性に優れたポリエステルが得られる。TOSは、より好ましくは0.09以下、さらに好ましくは0.08以下である。

【0175】当該触媒を用いて重合したIV=0.65のポリエチレンテレフタレートは、さらに、前記PETの溶液ヘーズ値(Haze)が下記式(5)を満たすことが好ましい。

$$\text{【0176】 } \text{Haze} < 3.0 (\%) \quad (5)$$

上記式中、Hazeは溶融重合した固有粘度が約0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレート(PET)レジンチップをp-クロロフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの3/1混合溶媒(重量比)に溶解して8g/100mlの溶液とし、ヘーズメータを用いて測定した値を示す。Hazeの測定は、セル長1cmのセルを使用し、上記溶液を充填して測定した。

【0177】かかる構成により、フィルムや中空成形体などの成形品としたときの透明性にも優れたポリエステルを与える触媒となる。Hazeは、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.0以下である。

【0178】当該触媒を用いて重合したIV=0.65のポリエチレンテレフタレートは、さらに、前記PETのカラーデルタb値パラメータ( $\Delta b$ )が下記式(6)を満たすことが好ましい。

$$\text{【0179】 } \Delta b < 4.0 \quad (6)$$

上記式中、 $\Delta b$ は所定の触媒を用いて溶融重合した固有粘度が約0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレート(PET)レジンチップを用い、色差計を使用して測定したハンターのb値から、三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のb値を引いた値を示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対して、アンチモン原子として0.05mol%添加する。

【0180】かかる構成により、さらに溶融成形品の色調が良好となるポリエステルを与える触媒となる。 $\Delta b$ 値は、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。

【0181】本発明に用いられる重合触媒は、当該触媒を用いて重合したIV=0.65のポリエチレンテレフタレートのカラーデルタLg値パラメータ( $\Delta Lg$ )は下記式(7)を、またカラーデルタbg値パラメータ( $\Delta bg$ )は下記式(8)を、それぞれ満たすことが好ましい。

$$\text{【0182】 } \Delta Lg > -2.0 \quad (7)$$

上記式中、 $\Delta Lg$ は所定量の触媒を用いて溶融重合した固有粘度が約0.65 dl/gのPETレジンチップを用い、色差計を使用して測定したハンターのL値から、二酸化ゲルマニウムを触媒として用いた場合のL値を引いた値を示す。ただし、二酸化ゲルマニウムは生成ポリ

エチレンテレフタレート中の酸成分に対してゲルマニウム原子として0.03mol%添加する。なお、本発明において比較の為に使用する二酸化ゲルマニウムは、市販の化合物、たとえば(株)ジェムコ製の二酸化ゲルマニウム、純度97%以上を使用し、これを約8g/lの濃度となるように水に80℃で約1時間攪拌して溶解させた溶液を、生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してゲルマニウム原子として0.03mol%になるように添加する。このことは、本明細書中の他の箇所での二酸化ゲルマニウムに共通である。

$$\text{【0183】 } \Delta bg < 4.5 \quad (8)$$

上記式中、 $\Delta bg$ は所定量の触媒を用いて溶融重合した固有粘度が約0.65 dl/gのPETレジンチップを用い、色差計を使用して測定したハンターのb値から、二酸化ゲルマニウムを触媒として用いた場合のb値を引いた値を示す。ただし、二酸化ゲルマニウムは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してゲルマニウム原子として0.03mol%添加する。

【0184】上述のポリエステル重合触媒は、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、色調が良好となるポリエステル成形体を与えるものである。

【0185】上述のカラー測定用のレジンチップは、溶融状態からの急冷によって作製された実質的に非晶のものを使用する。実質的に非晶のレジンチップを得る方法としては、たとえば、溶融重合後反応系からポリマーを取り出す際に、反応系の吐出口からポリマーを吐出させた直後に冷水にて急冷し、その後十分な時間冷水中で保持した後チップ状にカットして得ることなどができる。このようにして得られたレジンチップは外観上、結晶化による白化は認められず透明なものが得られる。

【0186】このようにして得られたレジンチップは、約一昼夜室温にて汙紙などの上で風乾した後、カラー測定に使用される。上述の操作の後も、レジンチップは外観上、結晶化による白化は認められず透明なままである。なお、カラー測定用のレジンチップには、二酸化チタンなどの外観に影響を及ぼす添加剤は一切使用しない。 $\Delta Lg$ は-1.0以上であることがより好ましく、0.0以上であることが特に好ましい。 $\Delta bg$ は4.0以下であることがより好ましく、3.5以下であることが特に好ましい。

【0187】上述の触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、もしくはこれらの化合物を含有していないものであることが好ましい。

【0188】また一方で、本発明において触媒としてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させることが好ましい態様である。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生

成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、したがって反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

【0189】アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとするときそれらの添加量が多く必要であり、アルカリ金属化合物を使用したときはそれに起因する異物量が多くなる。またアルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとするとき得られたポリエステルの熱安定性、熱酸化安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなる。

【0190】アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物を添加する場合、その使用量M(モル%)は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 $1 \times 10^{-6}$ 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モル%であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ モル%であり、特に好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ モル%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色などの問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。また、耐加水分解性の低下などの問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。アルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物の使用量Mが0.1モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、耐加水分解性の低下などが製品加工上問題となる場合が発生する。Mが $1 \times 10^{-6}$ モル%未満では、添加してもその効果が明確ではない。

【0191】本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第2金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、特にLi, Na, Kの使用が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、たとえば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪酸カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪酸カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-アロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン

酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

【0192】これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物などのアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコールなどのジオールもしくはアルコールなどの有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。さらに、水酸化物などのアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解などの副反応を受け易くなるとともに、重合したポリエステルは着色し易くなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。したがって、本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属またはそれらの化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪酸カルボン酸塩、不飽和脂肪酸カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さなどの観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪酸カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

【0193】本発明に係るポリエステルには、さらに、コバルト化合物をコバルト原子としてポリエステルに対して10ppm未満の量で添加する事が好ましい態様である。

【0194】コバルト化合物はそれ自体ある程度の重合活性を有していることは知られているが、前述のように十分な触媒効果を発揮する程度に添加すると得られるポリエステルの明るさの低下や熱安定性の低下が起こる。本発明によれば得られるポリエステルは、色調並びに熱安定性が良好であるが、コバルト化合物を上記のような少量で添加による触媒効果が明確でないような添加量にて添加することにより、得られるポリエステルの明るさの低下を起こすことなく着色をさらに効果的に消去できる。なお本発明におけるコバルト化合物は、着色の消去が目的であり、添加時期は重合のどの段階であってもよく、重合反応終了後であってもかまわない。

【0195】コバルト化合物としては特に限定はないが、具体的にはたとえば、酢酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトおよびそれらの水和物などが挙げられる。その中でも特に酢酸コバルト四水塩が好ましい。

【0196】コバルト化合物の添加量は、最終的に得られるポリマーに対してアルミニウム原子とコバルト原子の合計が50ppm以下かつ、コバルト原子は10ppm未満となることが好ましい。より好ましくはアルミニウム原子とコバルト原子の合計が40ppm以下かつ、コバルト原子は8ppm以下、さらに好ましくはアルミニウム原子とコバルト原子の合計が25ppm以下かつ、コバルト原子は5ppm以下である。

【0197】ポリエステル熱安定性の点から、アルミニウム原子とコバルト原子の合計が50ppmより少ないこと、コバルト原子が10ppm以下であることが好ましい。また、十分な触媒活性を有するためには、アルミニウム原子とコバルト原子の合計量が0.01ppmより多いことが好ましい。

【0198】本発明のポリエステルは、触媒として本発明のポリエステル重合触媒を用いる点以外は従来公知の工程を備えた方法で行うことができる。たとえば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールを直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールを反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。さらに必要に応じて極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量等を低下させる為に固相重合を行ってもよい。固相重合前の結晶化促進のため、溶融重合ポリエステルの吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

【0199】前記溶融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、エステル化反応、あるいはエステル交換反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。溶融重縮合反応も1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、溶融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。溶融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

【0200】本発明に使用される触媒は、重合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。たとえば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明に使用される触媒を用いることもできる。また、本発明に使用される触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルを製造することが可能である。

【0201】本発明に使用される重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。たとえばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重縮合反応の開始直前あるいは重縮合反応途中の任意の段階で反応系への添加することが出来る。特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

【0202】本発明に使用される重縮合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくはフェノール系化合物もしくはリン化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくはフェノール系化合物もしくはリン化合物とを同じ添加時期に重合系に添加しても良いし、それぞれを異なる添加時期に添加してもよい。

【0203】本発明に使用される重合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物などの他の重合触媒を、これらの成分の添加が前述の様なポリエステルの特性、加工性、色調など製品に問題が生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有利であり、好ましい。

【0204】ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加可能である。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppmより多くすると、金属アンチモンの析出が起り、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

【0205】チタン化合物としては重合して得られるポリマーに対して10ppm以下の範囲で添加する事が可能である。より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは2ppm以下の量で添加することである。チタンの添加量を10ppmより多くすると得られるレジンの熱安定性が著しく低下する。

【0206】ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として60ppm以下の量で添加することが可能である。より好ましくは40ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を60ppmより多くするとコスト的に不利となるため好ましくない。

【0207】またゲルマニウム化合物は、重合して得られたポリエステル中に残存するゲルマニウム原子の残存量として30ppm以下の量になるように添加可能である。より好ましい残存量は20ppm以下である。ゲル

マニウムの残存量を30ppm以上にすると、コスト的に不利になるため好ましくない。

【0208】本発明に使用される重合触媒を用いてポリエステルを重合する際には、アンチモン化合物、チタン化合物マニウム化合物、スズ化合物を1種または2種以上使用できる。

【0209】本発明で用いられるアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物およびスズ化合物は特に限定はない。

【0210】具体的には、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。

【0211】また、チタン化合物としてはテトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、蔞酸チタンなどが挙げられ、これらのうちテトラ-*n*-ブトキシチタネートが好ましい。

【0212】そしてゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0213】また、スズ化合物としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、トリイソブチルスズアデテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキサイドの使用が好ましい。

【0214】本発明に言うポリエステルは、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルであって、好ましくはエチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90%モル以上含む線状ポリエステルである。

【0215】前記ポリエステルの共重合体である場合に使用される共重合成分としてのジカルボン酸としては、オルソフタル酸、イソフタル酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-*p*, *p*'-ジカルボン酸、バモイン酸、アントラセンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸およびその機能的誘導体、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキ

シ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはその機能的誘導体、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸およびその機能的誘導体、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸およびその機能的誘導体などがあげられる。

【0216】前記ポリエステルの共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-アプロピレングリコール、1, 3-アプロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノールなどの脂環族グリコール、ヒドロキノ、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物などの芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0217】前記ポリエステルの共重合に使用される環状エステルとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオンラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオンラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0218】さらに、前記ポリエステルの共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸などをあげることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。また、単官能化合物、たとえば安息香酸、ナフトエ酸などを共重合させてもよい。

【0219】また、本発明のポリエステルには公知のリン化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、たとえば(2-カルボキシエチル)メチルホスフィン酸、(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、9,10-ジヒドロ-10-オキサー(2,3-カルボキシプロピル)-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性などを向上させることが可能である。

【0220】本発明のポリエステルの極限粘度は0.60~0.90デシリットル/グラム、好ましくは0.61~0.88デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.62~0.85デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.60デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また、0.90デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0221】また、本発明のポリエステルのアセトアルデヒド含有量は、50ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下、ホルムアルデヒド含有量は、20ppm以下、好ましくは10ppm以下、より好ましくは8ppm以下、さらに好ましくは4ppm以下である。アセトアルデヒド含有量が50ppm以上および/またはホルムアルデヒド含有量が20ppm以上の場合、このポリエステルから成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。

【0222】また本発明のポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール量は該ポリエステルの構成するグリコール成分の好ましくは0.5~5.0モル%、より好ましくは1.0~4.5モル%、さらに好ましくは1.5~4.0モル%である。ジエチレングリコール量が5.0モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大きくなり好ましくない。またジエチレングリコール含有量が0.5モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

【0223】本発明の方法にしたがってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

【0224】本発明のポリエステル中には、有機系、無機系、および有機金属系のトナー、並びに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを1種もしくは2種以上含有することによって、ポリエステルの黄みなどの着色を

さらに優れたレベルにまで抑えることができる。また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染料、顔料、艶消し剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系などのリン系、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。

【0225】本発明に係る中空成形体の製法としては、有底の予備成形体を延伸ブロー成形する延伸ブロー成形や、ダイレクトブロー成形や、押出ブロー成形などを使用することができる。中空成形体の製造は、溶融重合や固相重合によって得られたポリエステルチップを真空乾燥法などによって乾燥後、射出成形機などの成形機によって成形する方法や、溶融重合後の溶融体をそのまま成形機に導入して成形する直接成形方法(中空成形体の予備成形体であるパリソンを製造する場合は、ダイレクトパリソン法という)による。また、本発明に係るシート状物質としては、押出成形を使用することができる。

【0226】ポリエステルは、食品包装用真空成形体や圧空成形体用のシート、雑貨品用プリスターバックなどに使用されるが、アンチモン触媒は、安価で、かつ優れた触媒活性を持つ触媒であるが、これを主成分、すなわち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生し、ゲルマニウム化合物やチタン化合物を触媒として用いた場合に比べて、得られたPETの結晶化速度が速く、透明性の優れたシート状物を得ることが難しく、特に1mm以上の厚みのシートでは非常に困難であり、また異物含有量が多く商品価値が劣る。このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルは計り知れない価値がある。

【0227】

【実施例】(1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。

【0228】(2)ポリエステルのジエチレングリコール含量(以下「DEG含量」という)  
メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDEG量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

【0229】(3)密度  
硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管で30℃で測定した。

【0230】(4)ポリエステルの環状3量体の含量(以下「CT含量」という)  
試料300mgをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム混合液(容量比=2/3)3mlに溶解

し、さらにクロロフォルム30mlを加えて希釈する。これにメタノール15mlを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド10mlで定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状3量体を定量した。

【0231】(5) アセトアルデヒド含量 (以下「AA含量」という)

試料/蒸留水=1グラム/2ccを窒素置換したガラスアンブルに入れた上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。

【0232】(6) ホルムアルデヒド含量 (以下「FA含量」という)

樹脂ベレット1gを蒸留水2mlとともにガラスアンブルに入れ、窒素置換後上部を溶封し、160℃、1時間加熱処理した。冷却後、シクロヘキサノン-1, 3-ジオンとの蛍光誘導体に変換し液体クロマトグラフ法にて測定しFAを求める。詳細は、分析化学、Vol. 34, p. 314 (1985) に記載されている。

【0233】(7) ヘイズ (霞度%)

下記(8)の成形体(肉厚5mm)および(9)の中空成形体の胴部(肉厚約0.40mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーター、model NDH2000で測定。

【0234】(8) 段付成形板の成形

乾燥したポリエステルを名機製作所製M-150C(DM)射出成型機により、シリンダー温度290℃において、10℃の水で冷却した段付平板金型(表面温度約22℃)を用い成形する。得られた段付成形板は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mmの厚みの約3cm×約5cm角のプレートに階段状に備えたもので、1個の重量は約146gである。5mm厚みのプレートはヘイズ(霞度%)測定に使用する。

【0235】(9) 中空成形体の成形

ポリエステルを脱湿空気をういた乾燥機で乾燥し、各機製作所製M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度295℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーボプラス社製LB-01E延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約150℃に設定した金型内で約7秒間熱固定し、1000ccの中空成形体(胴部は円形)を得た。ヘイズ測定用試料としては、中空成形体の胴部を供した。

【0236】(10) 官能試験

上記の中空容器に90℃の蒸留水を入れ密栓後30分保持し、室温へ冷却し室温で1ヶ月間放置し、開栓後風味、臭いなどの試験を行った。比較用のブランクとして、蒸留水を使用。官能試験は10人のパネラーにより次の基準により実施し、平均値で比較した。

【0237】(評価基準)

0: 異味、臭いを感じない

1: ブランクとの差をわずかに感じる

2: ブランクとの差を感じる

3: ブランクとのかなりの差を感じる

4: ブランクとの非常に大きな差を感じる

(11) 酸価

ポリエステル0.1gをベンジルアルコール10mlに加熱溶解した後、0.1NのNaOHのメタノール/ベンジルアルコール=1/9の溶液を使用して滴定して求めた。

【0238】(12) ジエチレングリコール含量 (DEG)

ポリエステル0.1gをメタノール2ml中で250℃で加熱分解した後、ガスクロマトグラフィーにより定量して求めた。

【0239】(13) 示差走査熱量分析 (DSC)

TAインスツルメンツ社製DSC2920を用いて測定した。ポリエステル10.0mgをアルミパンに入れ、50℃/分の昇温速度で280℃まで加熱し、280℃に達してから1分間保持した後即座に、液体窒素中でクエンチした。その後、室温から20℃/分の昇温速度で300℃まで昇温し、昇温時結晶化温度Tc1ならびに融点Tmを求めた。300℃に達してから2分間保持した後、10℃/分で降温し、降温時結晶化温度Tc2を求めた。Tc1、Tm、Tc2はそれぞれのピークの極大部分の温度とした。

【0240】(14) IV=0.65のポリエチレンテレフタレートの色相

熔融重合で所定の攪拌トルクに到達した時点でオートクレーブに窒素を導入し常圧に戻し重縮合反応を停止した。その後、微加圧下ポリマーを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後約20秒間冷水中で保持した後カッティングして長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のレジenchippを得た。このようにして得られたレジenchippを、約一昼夜室温にて濾紙の上で風乾した後、カラー測定に使用した。カラー測定は、熔融重合して得られたIVが約0.65dl/gのPETレジenchippを用い、色差計(東京電色(株)製MODEL TC-1500MC-88)を使用して、ハンターのL値、a値、b値として測定した。

【0241】(15) 熱安定性パラメータ (TS)

熔融重合したIVが約0.65dl/g(熔融試験前; [IV]<sub>i</sub>)のPETレジenchipp1gを内径約14mmのガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、真空ラインにセットし減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後100mmHgの窒素を封入して封管し、300℃の塩バスに浸漬して2時間熔融状態に維持した後、サンプルを取り出して冷凍粉碎して真空乾燥し、IV(熔融試験後; [IV]<sub>f2</sub>)を測定し、下記計算

式を用いて求めた。式は、既報(上山ら:日本ゴム協会誌63巻第8号497頁1990年)から引用した。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

(16) 熱酸化安定性パラメータ(TOS)

溶融重合したIVが約0.65dl/gのPETレジンチップを冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にしそれを130℃で12時間真空乾燥したもの300mgを内径約8mm、長さ約140mmのガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、230℃の塩バスに浸漬して15分間加熱した後のIVを測定し、上記したTSと同じ下記計算式を用いて求めた。ただし、 $[IV]_i$  および  $[IV]_{f1}$  はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV(d1/g)を指す。冷凍粉碎は、フリーザーミル(米国スペックス社製6750型)を用いて行った。専用セルに約2gのレジンチップと専用のインパクターを入れた後、セルを装置にセットし液体窒素を装置に充填して約10分間保持し、その後、RATE10(インパクターが1秒間に約20回前後する)で5分間粉碎を行った。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

(17) 耐加水分解性パラメータ(HS)

溶融重合して得られた固有粘度が約0.65dl/g(試験前; $[IV]_i$ )のPETレジンチップを上記7)と同様に冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にしそれを130℃で12時間真空乾燥した。加水分解試験はミニカラー装置((株)テクサム技研製Type MC12, ELB)を用いて行った。上記粉末1gを純水100mlと共に専用ステンレスビーカーに入れてさらに専用の攪拌翼を入れ、密閉系にして、ミニカラー装置にセットし130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した。試験後のPETをグラスフィルターで濾取し、真

空乾燥した後IVを測定し( $[IV]_{f2}$ )、以下の式により耐加水分解性パラメータ(HS)を求めた。

$$[0242] HS = 0.245 \{ [IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

(18) 溶液ヘーズ値(Haze)

溶融重合したIVが約0.65dl/gのPETレジンチップをp-クロロフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの3/1混合溶媒(重量比)に溶解して8g/100mlの溶液とし、日本電色工業株式会社濁度計NDH2000を用いて室温で測定した。測定方法はJIS規格JIS-K7105に依り、セル長1cmのセルを用いて、溶液の拡散透過光(DF)と全光線透過光(TT)を測定し、計算式

$$Haze(\%) = (DF/TT) \times 100$$

よりHaze(%)を求めた。

[0243] (19)  $^1H$ -NMR測定

化合物を $CDCl_3$ またはDMSOに溶解させ、室温下でVarian GEMINI-200を使って測定した。

[0244] (20) 融点測定

化合物をカバーガラス上にのせ、Yanaco MICRO MELTINGPOINT APPARATUSを使って1℃/minの昇温速度で測定した。

[0245] (21) 元素分析

リンの分析は、PETレジンチップを湿式分解後、モリブデンブルー比色法により行った。その他の金属は、灰化/酸溶解後、高周波プラズマ発光分析および原子吸光分析により行った。

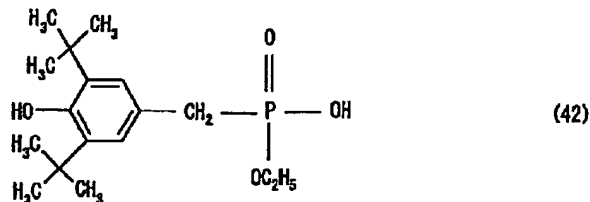
[0246] (実施例1)

(リン化合物の合成例)

下記式(42)で表されるリン化合物(リン化合物A)の合成

[0247]

[化52]



[0248] (1) Sodium (O-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) の合成  
50%水酸化ナトリウム水溶液6.5g(84mmol)とメタノール6.1mlの混合溶液中にdiethyl (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate 5g(14mmol)のメタノール溶液6.1mlを加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸7.33g(70mmol)を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去後、残渣を熱ヘプタンで洗浄、乾燥してSodium (O-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) を3.4g(69%)得た。

[0249] 形状: 白色粉体  
融点: 294-302℃(分解)  
 $^1H$ -NMR(DMSO,  $\delta$ ): 1.078(3H,

t, J=7Hz), 1.354 (18H, s), 2.711 (2H, d), 3.724 (2H, m, J=7Hz), 6.626 (1H, s), 6.9665 (2H, s)

元素分析(カッコ内は理論値): Na 6.36% (6.56%), P 9.18% (8.84%)

(2) O-ethyl 3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid (リン化合物A) の合成  
室温で攪拌下の Sodium (O-ethyl 3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) 1g (2.8mmol) の水溶液 20ml に濃塩酸 1.5g を加えて 1 時間攪拌した。反応混合物に水 150ml を加え、析出した結晶をろ取、水洗、乾燥して O-ethyl 3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid を 826mg (88%) 得た。

【0250】形状: 板状結晶

融点: 126-127°C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 1.207 (3H, t, J=7Hz), 1.436 (18H, s), 3.013 (2H, d), 3.888 (2H, m, J=7Hz), 7.088 (2H, s), 7.679-8.275 (1H, br)

(ポリエステル重合例) 攪拌機付きの熱媒循環式 2 リッ

ターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3mol% 加え、0.25Mpa の加圧下 245°C にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分間行いエステル化率が 95% のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET 混合物という)を得た。この BHET 混合物に対して、アルミニウムトリスアセチルアセトネートの 2.5g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.015mol% 加え、上述のリン化合物 A の 10g/l のエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリン化合物 A として 0.04mol% 添加し、窒素雰囲気下常圧にて 245°C で 10 分間攪拌した。次いで 50 分間を要して 275°C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 0.1 Torr としてさらに 275°C、0.1 Torr で重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートの IV が 0.65 dl/g<sup>-1</sup> に到達するまでに要した重合時間 (AP) を表 1 に示す。

【0251】また、上記の重縮合にて得られた IV が 0.65 dl/g<sup>-1</sup> のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。この PET レジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

【0252】

【表 1】

触媒	成分	添加量 (mol%)	重合 時間 (分)	試験前 IV (dl/g)	酸価 (eq/ton)	DEB (mol%)	DSC		
							Tm	Tc1	Tc2
アルミニウムトリスアセチルアセトネート	リン化合物 A	0.015	103	0.65	2	2	257.5	164.1	185.4
	リン化合物 A	0.04							

【0253】

【表 2】

触媒	成分	添加量 (mol%)	色相			試験結果		
			L 値	a 値	b 値	TS	TOS	HS
アルミニウムトリスアセチルアセトネート	リン化合物 A	0.015	68.3	-1.1	1.9	0.16	0.01 以下	0.04
	リン化合物 A	0.04						

【0254】前記と同一条件で重合時間を短くして溶融重合して得られた極限粘度が 0.50 dl/g の PET レジンチップを窒素気流下、160°C でレジンチップ表面を結晶化させた後、静置固相重合塔で窒素気流下、約 160~170°C で乾燥後 208°C で固相重合し、IV が 0.75 dl/g の PET を得た。

【0255】この PET の DEG 含有量は 2.0mol%、アセトアルデヒド含有量は 2.5ppm、ホルムアルデヒド含有量は 1.5ppm、環状三量体含有量は 0.30質量%、密度は 1.420g/cm<sup>3</sup> であった。

【0256】次いで、上記の(8)および(9)記載の方法により、段付成形板と延伸中空成形体を得た。

【0257】成形板のヘイズは 3.5% と問題なかった。また延伸中空成形体のアセトアルデヒド含有量は 15.2ppm、ホルムアルデヒド含有量は 2.8ppm、環状三量体含有量は 0.40質量%、ヘイズは 0.7% と問題なく、また官能試験は 1.0 で問題のない値であった。

【0258】本発明の重縮合触媒を使用して得られた PET を用いて成形した中空成形体は、透明性およびフレバ性に優れている。

## 【0259】(実施例2)

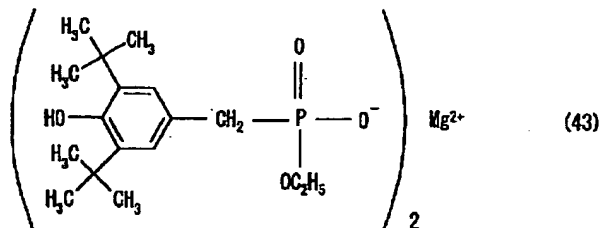
(リン化合物の合成例)

下記式(43)で表されるリン化合物のマグネシウム塩

(リン化合物B)の合成

【0260】

【化53】



【0261】(1) Sodium (O-ethyl 3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) の合成  
50%水酸化ナトリウム水溶液6.5g (84mmol)とメタノール6.1mlの混合溶液中にdiethyl (3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) phosphonate 5g (14mmol)のメタノール溶液6.1mlを加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸7.33g (70mmol)を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶分をろ取し、イソプロパノールを減圧留去後、残渣を熱ヘプタンで洗浄、乾燥してSodium (O-ethyl 3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate)を3.4g (69%)得た。

【0262】形状：白色粉体

融点：294-302℃(分解)

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO,  $\delta$ ): 1.078 (3H, t,  $J=7\text{Hz}$ ), 1.354 (18H, s), 2.711 (2H, d), 3.724 (2H, m,  $J=7\text{Hz}$ ), 6.626 (1H, s), 6.9665 (2H, s)

元素分析(カッコ内は理論値): Na 6.36% (6.56%), P 9.18% (8.84%)

(2) Magnesium bis (O-ethyl 3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) (リン化合物A)の合成

室温で攪拌下のSodium (O-ethyl 3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) 500mg (1.4mmol)の水溶液4mlに硝酸マグネシウム6水和物 192mg (0.75mmol)の水溶液1mlを滴下した。1時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥してMagnesium bis (O-ethyl

3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate)を359mg (74%)得た。

【0263】形状：白色粉体

融点：&gt;300℃

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO,  $\delta$ ): 1.0820 (6H, t,  $J=7\text{Hz}$ ), 1.3558 (36H, s), 2.8338 (4H, d), 3.8102 (4H, m,  $J=7\text{Hz}$ ), 6.6328 (2H, s), 6.9917 (4H, s)

(ポリエステル重合例) 攪拌機付きの熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25Mpaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)およびオリゴマーの混合物(以下、BHET混合物という)を得た。このBHET混合物に対して、アルミニウムアセチルアセトネートの2.5g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%加え、上述のリン化合物Aを酸成分に対して0.02mol%添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが0.65dl g<sup>-1</sup>に到達するまでに要した重合時間(AP)を表3に示す。

【0264】また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65dl g<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート常法に従ってチップ化した。このPETレジンチップを用いて諸物性を測定した。結果を表3および表4に示す。

【0265】

【表3】

触媒		重合 時間 (分)	試験前 IV (dl/g)	酸価 (eq/ton)	DSC		
成分	添加量 (mol%)				Tm	Tc1	Tc2
7,7,7-トリメチル-4-ヒドロキシ-3-フェニル-2-ブチル-1-ホスホン酸	0.015	39	0.65	2	256.5	165.6	185.1
リン化合物 A	0.02						

【0266】

【表4】

触媒		色相			試験結果		
成分	添加量 (mol%)	L 値	a 値	b 値	TS	TOS	HS
7,7,7-トリメチル-4-ヒドロキシ-3-フェニル-2-ブチル-1-ホスホン酸	0.015	66.6	-2.1	4.5	0.19	0.01 以下	0.06
リン化合物 A	0.02						

【0267】前記と同一条件で重合時間を短くして溶融重合して得られた極限粘度が0.50dl/gのPETレジンチップを窒素気流下、160℃でレジンチップ表面を結晶化させた後、静置固相重合塔で窒素気流下、約160～170℃で乾燥後208℃で固相重合し、IVが0.75dl/gのPETを得た。

【0268】このPETのDEG含有量は2.0モル%、アセトアルデヒド含有量は2.8ppm、ホルムアルデヒド含有量は1.3ppm、環状三量体含有量は0.30質量%、密度は1.419g/cm<sup>3</sup>であった。

【0269】次いで、上記の(8)および(9)記載の方法により、段付成形板と延伸中空成形体を得た。

【0270】成形板のヘイズは3.7%と問題なかった。また延伸中空成形体のアセトアルデヒド含有量は16.3ppm、ホルムアルデヒド含有量は2.0ppm、環状三量体含有量は0.39質量%、ヘイズは0.8%と問題なく、また官能試験は1.0で問題のない値であった。

【0271】本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した中空成形体は、透明性およびフレキシビリティに優れている。

【0272】(実施例3)

(リン化合物のアルミニウム塩の合成例)

O-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonateのアルミニウム塩(アルミ塩A)の合成

(1) Sodium (O-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) の合成

50%水酸化ナトリウム水溶液6.5g(84mmol)とメタノール6.1mlの混合溶液中にdiethyl (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phosphonate 5g(14mmol)のメタノール溶液6.1mlを加え、窒素雰囲気下24時間加熱還流を行った。反応後、反応混合物を冷却しながら濃塩酸7.33g(70mmol)

を加え、析出物をろ取、イソプロパノールで洗浄後、ろ液を減圧留去した。得られた残渣を熱イソプロパノールに溶解させ、不溶物をろ取し、イソプロパノールを減圧留去後、残渣を熱ヘプタンで洗浄、乾燥してSodium (O-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) を3.4g(69%)得た。

【0273】形状：白色粉体

融点：294-302℃(分解)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO, δ): 1.078 (3H, t, J=7Hz), 1.354 (18H, s), 2.711 (2H, d), 3.724 (2H, m, J=7Hz), 6.626 (1H, s), 6.9665 (2H, s)

元素分析(カッコ内は理論値): Na 6.36% (6.56%), P 9.18% (8.84%)  
(2) O-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonateのアルミニウム塩(アルミ塩A)の合成  
室温で攪拌下のSodium (O-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate) 1g(2.8mmol)の水溶液7.5mlに硝酸アルミニウム9水和物 364mg(0.97mmol)の水溶液5mlを滴下した。3時間攪拌後、析出物をろ取、水洗、乾燥してO-ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonateのアルミニウム塩を860mg得た。

【0274】形状：白色粉体

融点：183-192℃

(ポリエステル重合例) 攪拌機付きの熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3mol%加え、0.25Mpaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート

(BHET) およびオリゴマーの混合物 (以下、BHET混合物という) を得た。このBHET混合物に対して、上述のアルミ塩Aをポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.02mol%添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1 Torrとしてさらに275℃、0.1 Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレート (PET) のIVが0.65 dl/g<sup>-1</sup>に到達するまでに要した重合時間 (AP) は98分であった。

【0275】また、上記の重縮合にて得られたIVが0.65 dl/g<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。

【0276】上記のPETレジンチップの熱安定性パラメータ (TS) は0.16、耐加水分解性パラメータ (HS) は0.05、熱酸化パラメータ (TOS) は0.01未満であった。

【0277】前記と同一条件で重合時間を短くして熔融重合して得られた極限粘度が0.50 dl/gのPETレジンチップを窒素気流下、160℃でレジンチップ表面を結晶化させた後、静置固相重合塔で窒素気流下、約160~170℃で乾燥後208℃で固相重合し、IVが0.75 dl/gのPETを得た。

【0278】このPETのDEG含有量は2.0モル%、アセトアルデヒド含有量は2.9 ppm、ホルムアルデヒド含有量は1.6 ppm、環状三量体含有量は0.30質量%、密度は1.420 g/cm<sup>3</sup>であった。

【0279】次いで、上記の(8)および(9)記載の方法により、段付成形板と延伸中空成形体を得た。

【0280】成形板のヘイズは3.8%と問題なかった。また延伸中空成形体のアセトアルデヒド含有量は17.5 ppm、ホルムアルデヒド含有量は2.9 ppm、環状三量体含有量は0.40質量%、ヘイズは0.9%と問題なく、また官能試験は1.1で問題のない値であった。

【0281】本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した中空成形体は、透明性およびフレキシビリティに優れている。

【0282】(実施例4) 高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びオリゴマーの混合物に対し、重縮合触媒として塩化アルミニウムの13 g/lのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.015mol%とIrganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製、化学式(41)の化合物)の10 g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1425として0.02mol%を加えて、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで5

0分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3 Pa (0.1 Torr)としてさらに275℃、13.3 Paで重縮合反応を行った。なお、Irganox 1425 (チバ・スペシャルティケミカルズ社製)は、化学式(41)の化合物である。

【0283】上記の重縮合にて得られたIVが0.65 dl/gのポリエチレンテレフタレートを常法に従ってチップ化した。

【0284】また上記のPETレジンチップの熱安定性パラメータ (TS) は0.17、耐加水分解性パラメータ (HS) は0.05、熱酸化パラメータ (TOS) は0.01未満であった。

【0285】前記と同一条件で重合時間を短くして熔融重合して得られた極限粘度が0.50 dl/gのPETレジンチップを窒素気流下、160℃でレジンチップ表面を結晶化させた後、静置固相重合塔で窒素気流下、約160~170℃で乾燥後208℃で固相重合し、IVが0.75 dl/gのPETを得た。

【0286】このPETのDEG含有量は2.0モル%、アセトアルデヒド含有量は2.8 ppm、ホルムアルデヒド含有量は1.6 ppm、環状三量体含有量は0.31質量%、密度は1.419 g/cm<sup>3</sup>であった。

【0287】次いで、上記の(8)および(9)記載の方法により、段付成形板と延伸中空成形体を得た。

【0288】成形板のヘイズは3.6%と問題なかった。また延伸中空成形体のアセトアルデヒド含有量は17.8 ppm、ホルムアルデヒド含有量は2.8 ppm、環状三量体含有量は0.39質量%、ヘイズは0.9%と問題なく、また官能試験は1.3で問題のない値であった。

【0289】本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した中空成形体は、透明性及びフレキシビリティに優れている。

【0290】(実施例5) 実施例1で得られた固相重合PETを脱湿窒素を用いた乾燥機で乾燥し、ペント付き射出成形機で熔融温度295℃、ペント真空度1 torr、滞留時間1.5 minで熔融した後、直接射出成形機部分に供給し、成形温度290℃、成形サイクル55秒で、プリフォームを成形した。

【0291】このプリフォームの口栓部を(9)に記載の方法で結晶化させ、次いで(9)の方法によって延伸中空成形体を得た。

【0292】延伸中空成形体のアセトアルデヒド含有量は12.3 ppm、ホルムアルデヒド含有量は1.0 ppm、環状三量体含有量は0.37質量%、ヘイズは0.9%と問題なく、また官能試験は0.7で問題のない値であった。

【0293】本発明の重縮合触媒を使用して得られたPETを用いて成形した中空成形体は、透明性及びフレ

一バ性に優れている。

【0294】(比較例1)実施例1と同じ条件にて溶融重合を行い、極限粘度が0.73 d.l./g、DEG含有量は2.0モル%、アセトアルデヒド含有量は93 ppm、ホルムアルデヒド含有量は31.2 ppm、環状三量体含有量は1.10質量%、密度は1.335 g/cm<sup>3</sup>のPETを得た。

【0295】このPETを用いて成形した成形板のヘイズは5.8%と問題なかった。延伸中空成形体のアセトアルデヒド含有量は97 ppm、ホルムアルデヒド含有量は15 ppm、環状三量体含有量は1.15質量%、ヘイズは1.5%であった。また官能試験は3.8と高く、異味異臭が非常にひどく、問題であった。

【0296】なお、今回開示された実施の形態および実

施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0297】

【発明の効果】アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を触媒主成分として含まず、アルミニウムを主たる金属成分とし、触媒活性に優れ、かつ触媒の失活もしくは除去をすることなしに、溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、異物発生が少なく透明性にも優れ、さらには色調も優れたポリエステルを得ることができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
// C08L 67:02

識別記号

FI  
C08L 67:02

テーム(参考)

(72)発明者 形舞 祥一  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4F071 AA46 AA81 BB06 BC01 BC04  
4J029 AA01 AB04 AB05 AC01 AD01  
AE01 BA03 BF09 CB06A  
JB191 JC551 JC561 JC571  
JF221 KB02 KF07